

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。
原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Sn = 119

化学 問題 I

次の〈1〉、〈2〉の文章を読み、問1～問12に答えよ。ただし、25℃における水のイオン積 K_w は 1.0×10^{-14} [mol²/L²] とする。また、25℃における酢酸の電離定数 K_a は 2.8×10^{-5} [mol/L] とする。なお、物質 X のモル濃度は [X] と表す。解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 7 = 0.85$

〈1〉酢酸は水溶液中でその一部だけが電離して、電離していない分子と、電離によって生じたイオンの間に、次の式①のような電離平衡が成り立っている。



いま、酢酸 x mol を水に溶解させて 1.0 L の酢酸水溶液を調製した。このとき、酢酸の電離度を α とし、電離平衡の状態において各成分のモル濃度を x および α を含む式で表すと、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{ア})$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (\text{イ})$ mol/L, $[\text{H}^+] = (\text{ウ})$ mol/L となる。したがって、酢酸の電離定数 K_a [mol/L] を x および α を含む式で表すと、次の式②のようになる。

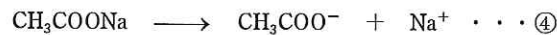
$$K_a = \boxed{\text{A}} \dots \textcircled{2}$$

酢酸は弱酸であり、一般に電離度 α は 1 に比べて極めて小さく、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなされるので、電離度 α は、次の式③のように x および K_a を含む式で表すことができる。

$$\alpha = \boxed{\text{B}} \dots \textcircled{3}$$

すなわち、式③から、一定温度では酢酸濃度が低くなるほど、酢酸の電離度は (エ) なることがわかる。

〈2〉酢酸と水酸化ナトリウムが反応して生成する塩である酢酸ナトリウムは水に溶解し、次の式④のように電離する。



しかし、電離で生じた CH_3COO^- の一部は水と反応して、次の式⑤のような平衡が成り立っている。



この結果、 OH^- が生じて水溶液は塩基性を呈する。これは塩の加水分解と呼ばれる。

式⑤の平衡定数を K' とすると、 $K' [\text{H}_2\text{O}]$ は次の式⑥のように表される。

$$K' [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \dots \textcircled{6}$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなせる。そこで、 $K' [\text{H}_2\text{O}] = K_h$ とすると、 K_h [mol/L] は一定温度では一定の値をとることがわかる。この K_h は加水分解定数とよばれる。

いま、酢酸ナトリウム y mol を水に溶解させて 1.0 L の酢酸ナトリウム水溶液を調製した。平衡状態において、溶解させた酢酸ナトリウムに対して加水分解された酢酸ナトリウムの割合を β ($0 < \beta < 1$) とした場合、各成分のモル濃度を y および β を含む式で表すと、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (\text{オ}) \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{カ}) \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-] = (\text{キ}) \text{ mol/L}$ となる。したがって、加水分解定数 K_h [mol/L] を y および β を含む式で表すと、次の式⑦のようになる。

$$K_h = \boxed{\text{C}} \cdots \text{⑦}$$

一般に β は 1 に比べて極めて小さく、 $1 - \beta \approx 1$ とみなされるので、 β は式⑧のように、 y および K_h を含む式で表すことができる。

$$\beta = \boxed{\text{D}} \cdots \text{⑧}$$

濃度 y mol/L の酢酸ナトリウム水溶液中では、 $[\text{OH}^-] = (\text{キ}) \text{ mol/L}$ であるので、 $[\text{OH}^-]$ を y および K_h を含む式で表すと、次の式⑨のようになる。

$$[\text{OH}^-] = \boxed{\text{E}} \cdots \text{⑨}$$

ここで、式⑨の右辺の分母と分子にそれぞれ $[\text{H}^+]$ をかけることで、 K_h は式⑩のように、 K_a および K_w を含む式で表すことができる。

$$K_h = \boxed{\text{F}} \cdots \text{⑩}$$

ゆえに、 $[\text{OH}^-]$ を y , K_a および K_w を含む式で表すと、次の式⑪のようになる。

$$[\text{OH}^-] = \boxed{\text{G}} \cdots \text{⑪}$$

問 1. (ア) ~ (ウ) に入る式を、 x および α を含む式でそれぞれ表せ。

問 2. (エ) に入る適当な語句を記せ。

問 3. (オ) ~ (キ) に入る式を、 y および β を含む式でそれぞれ表せ。

問 4. $\boxed{\text{A}}$ に入る式を、 x および α を含む式で表せ。

問 5. $\boxed{\text{B}}$ に入る式を、 x および K_a を含む式で表せ。

問 6. $\boxed{\text{C}}$ に入る式を、 y および β を含む式で表せ。

問 7. $\boxed{\text{D}}$ に入る式を、 y および K_h を含む式で表せ。

問 8. $\boxed{\text{E}}$ に入る式を、 y および K_h を含む式で表せ。

問 9. $\boxed{\text{F}}$ に入る式を、 K_a および K_w を含む式で表せ。

問 10. $\boxed{\text{G}}$ に入る式を、 y , K_a および K_w を含む式で表せ。

問 11. 25°C における $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の酢酸水溶液の pH はいくらか。小数第 1 位まで記せ。

問 12. 25°C における $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の酢酸ナトリウム水溶液の pH はいくらか。小数第 1 位まで記せ。

化

化 学

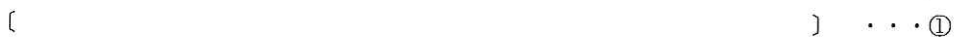
化学 問題 II

次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

元素の周期表で1, 2, 12～18族の元素を(ア)元素といい、3～11族の元素を(イ)元素という。(イ)元素の単体は(ア)元素の金属の単体に比べて融点や沸点が高く、密度が大きく、熱や電気の伝導性が大きい。(イ)元素は、原子の価電子が1または2とあまり変わらないため、同族元素だけでなく、同一周期の隣り合う元素とも性質がよく似ている。また、(イ)元素は、同一の元素が複数の(ウ)をとることが多く、その化合物やイオンは有色のものが多い。過マンガン酸カリウム KMnO_4 や二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ など(ウ)が大きい原子を含む化合物は強い酸化作用を示し、酸化剤として用いられる。

(i)族のマンガンの単体は銀白色の金属であり、硫酸に(A)を発生しながら溶ける。マンガンは化合物中では(ウ)が+2, +4, +6, +7などの状態をとる。一方、(ii)族のクロムの単体は光沢のある銀白色の硬い金属であり、硫酸には(B)を発生しながら溶けるが、濃硝酸には金属表面が(エ)と呼ばれる状態となるために溶けない。クロムは主に(ウ)が+2, +3, +6の化合物をつくる。

過マンガン酸カリウムは酸化還元滴定に用いられ、酸化反応は酸性条件では以下の電子を含むイオン反応式①で表される。



過マンガン酸カリウムを用いる酸化還元滴定では、酸性とするために酸化作用を示さない希硫酸が使われる。硝酸は酸化剤として働くので用いるのは適当でない。また、塩酸は過マンガン酸カリウムと以下のイオン反応式②で表される反応を生じるため、これも用いることは適当でない。



過マンガン酸カリウムの酸化反応は、中性または塩基性の条件では以下の電子を含むイオン反応式③で表される。



二クロム酸カリウムも過マンガン酸カリウムと同様に酸化還元滴定に用いられる。二クロム酸カリウムの酸化反応は、酸性条件では以下の電子を含むイオン反応式④で表される。



また、二クロム酸カリウム水溶液は(オ)色であるが、水酸化カリウム水溶液を加えていくと、水溶液の色は(カ)色に変化する。この反応は以下のイオン反応式⑤で表される。



- 問1. (ア)～(カ)に当てはまる適当な語句を記せ。
問2. (A), (B)に当てはまる適当な物質の化学式を記せ。
問3. (i), (ii)に当てはまる適当な数字を記せ。
問4. 電子を含むイオン反応式①を記せ。
問5. イオン反応式②を記せ。
問6. 電子を含むイオン反応式③を記せ。
問7. 電子を含むイオン反応式④を記せ。
問8. イオン反応式⑤を記せ。

化

化学

化学 問題 III

次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

アンモニア分子の水素原子を炭化水素基で置換した構造の化合物を、(①)という。(①)は一般に(X)性を示す。炭化水素基がベンゼン環であるものを芳香族(①)といい、(②)はその代表的な化合物である。(②)は、
(a)ニトロベンゼンに塩酸とスズを作用させ、(b)さらに十分な量の水酸化ナトリウムを加えることによって得られる無色の油状物質であるが、空気中の酸素によって徐々に酸化されて褐色～赤褐色になる。(②)にさらし粉水溶液を加えると(③)色を呈し、一方、二クロム酸カリウム硫酸酸性溶液を加えると(④)とよばれる水に溶けにくい染料に変化する。

(②)の希塩酸溶液を(c)氷浴中で冷やしながらか、(⑤)水溶液を加えると塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液が得られる。このジアゾニウム塩が生成する反応を、ジアゾ化という。さらに、この水溶液をアルカリに溶かした(d)2-ナフトールの水溶液に加えると、赤橙色のアゾ化合物である(e)1-フェニルアゾ-2-ナフトールが得られる。このように、アゾ化合物を生じる反応を(⑥)という。

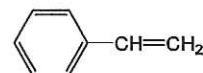
問1. (①)～(⑥)に当てはまる適当な語句を記せ。

問2. (X)に当てはまるもっとも適当な語句を、次の(ア)～(オ)のうちから選び、記号で答えよ。

(ア)強酸 (イ)弱酸 (ウ)中 (エ)弱塩基 (オ)強塩基

問3. 下線(a)の反応式を完成せよ。なお、AおよびBには構造式を、記入例にならって記せ。

また、i, ii, iiiおよびivには反応式の係数を記せ。ただし、係数が1の場合は、省略せずに1と記せ。



構造式の記入例

問4. 下線(a)および(b)の反応の結果、(②)が25 g得られた。この反応で必要となるスズの量は少なくとも何gか。整数で答えよ。

問5. 下線(c)の操作を怠った場合、生成した塩化ベンゼンジアゾニウムが分解して芳香族化合物Cが生成する。芳香族化合物Cに関する次の(ア)～(ク)の記述のうちから、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) ニンヒドリン水溶液を加えて温めると青紫～赤紫色を呈する。
- (イ) 炭酸より酸性が弱い。
- (ウ) トルエンとプロペンからクメン法でつくられる。
- (エ) ナトリウムと反応して一酸化炭素を生じる。
- (オ) 臭素水と反応して赤褐色の沈殿を生じる。
- (カ) ニトロ化はメタ位で起こりやすい。
- (キ) 分子量が同程度の芳香族炭化水素に比べ融点が高い。
- (ク) ベンゼンより置換反応を受けやすい。

問6. 下線(d)の化合物には、官能基の位置のみが異なる構造異性体が存在する。その数は下線(d)以外にいくつあるか。

問7. 下線(e)の構造式を、記入例にならって記せ。

問8. (②) 9.3 gから下線(e)の化合物が9.6 g得られた。このときの収率は何%か。整数で答えよ。ただし、収率とは、反応式から計算した生成物の質量に対する、実験で得られた生成物の質量の割合をいう。

化学 問題 IV

次の文章を読み、問1～問3に答えよ。

生体内高分子には核酸、タンパク質、および多糖がある。核酸は遺伝子として生命の遺伝に中心的な役割を果たしており、有機塩基、糖、およびリン酸からなるヌクレオチドを基本構造として、構成する糖とリン酸の間で（ア）縮合により重合することで高分子を形成している。代表的な核酸であるDNAは2本の分子間で（イ）結合により二重らせん構造を形成している。タンパク質は核酸の遺伝情報を鋳型として合成され、基本的に20種類の α -アミノ酸が（ア）縮合したものであり、その結合を特に（ウ）結合と呼ぶ。 α -アミノ酸のうち（エ）以外は、すべてに（オ）炭素原子があり、光学異性体が存在する。タンパク質は主に分子内（イ）結合により特異的な立体構造をとり、生体の構成成分として生命活動にきわめて重要である。多糖は単糖が（ア）縮合により重合した高分子であり、その結合を特に（カ）結合と呼ぶ。デンプンはグルコースが直鎖状につながった（キ）と、枝分れが多い（ク）の2種類の成分からなっている。単糖であるグルコースは生体内の呼吸作用によって分解され、生命活動に必要なエネルギーが取り出され、ATPの合成に使われる。ATPは核酸の合成材料であるとともに、高エネルギーリン酸結合を含んでおり、この結合が加水分解される際に放出されるエネルギーが生命活動の源泉となっている。

問1.（ア）～（ク）に当てはまる適当な語句を記せ。

問2. デンプンは図1の模式図で表されるような分枝構造をもった多糖であり、構成する糖は（a）非還元末端部分、（b）直鎖部分、（c）枝分れ部分、および（d）還元末端部分に分けられる。デンプンをヨウ化メチルと反応させると、そのヒドロキシ基はすべてメチル化されてメトキシ基（ $-\text{OCH}_3$ ）となる。これを希硫酸で加水分解するとメチル化されたグルコースが得られる。このとき1位（図2の番号①の炭素上）のヒドロキシ基がメチル化されている場合は、そのメトキシ基だけは加水分解されヒドロキシ基にもどるが、他のメトキシ基は加水分解を受けない。分子量 8.1×10^5 のデンプン10.0gを過剰のヨウ化メチルと反応させた後、希硫酸で加水分解すると図2に示す3種類の化合物（A）、（B）、（C）が得られた。それぞれの生成量は、（A）0.732g、（B）12.4g、（C）0.645gであった。

- 化合物（A）は図1で示す（a）～（d）のどれから生成されたものか。記号で記せ。
- このとき生成した化合物（B）の物質量はいくらか。有効数字2桁で答えよ。
- 化合物（A）、（B）、（C）の物質量の比は $1 : x : 1$ になった。 x の値を求め、整数で記せ。
- このデンプン1分子あたりの単糖の数はいくつか。有効数字2桁で答えよ。
- このデンプン1分子あたりの枝分れの数はいくつか。有効数字2桁で答えよ。

問3: 呼吸には酸素を必要としない呼吸もあり、アルコール発酵もその一つである。

- グルコース（固）とエタノール（液）が完全燃焼して二酸化炭素（気）と水（液）になったときの燃焼熱はそれぞれ2876 kJ/molと1368 kJ/molである。グルコース（固）がエタノール（液）に変化する際の熱化学方程式を記せ。
- アルコール発酵ではグルコース1分子あたり2分子のATPが生成する。アルコール発酵で100gのグルコースから生成されるATPの物質量はいくらか。有効数字2桁で答えよ。
- （2）で得られたエタノール（液）を完全燃焼させたときに発生する熱量は何kJか。有効数字2桁で答えよ。

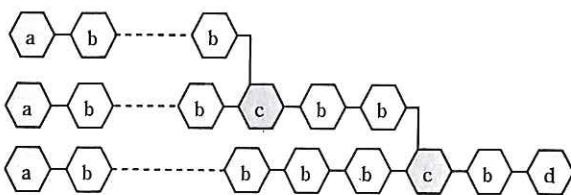


図1. デンプン構造の模式図

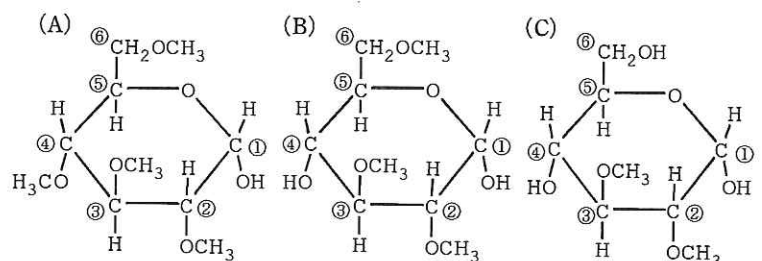


図2. 生成した3種類の化合物の構造式（①～⑥の数字は分子中の炭素原子につけた番号である。）